

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003764

International filing date: 04 March 2005 (04.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-072504
Filing date: 15 March 2004 (15.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

08. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 3月15日
Date of Application:

出願番号 特願2004-072504
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

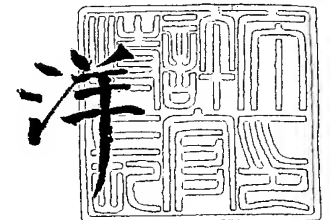
JP 2004-072504

出願人 新日鐵化学株式会社
Applicant(s):

2005年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 SAP447
【提出日】 平成16年 3月15日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07D319/24
C09K 11/06

【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】 福松 敬之

【発明者】
【住所又は居所】 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鐵化学株式会社総合研究所内
【氏名】 宮崎 浩

【特許出願人】
【識別番号】 000006644
【氏名又は名称】 新日鐵化学株式会社

【代理人】
【識別番号】 100082739
【弁理士】
【氏名又は名称】 成瀬 勝夫

【選任した代理人】
【識別番号】 100087343
【弁理士】
【氏名又は名称】 中村 智廣

【選任した代理人】
【識別番号】 100088203
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐野 英一

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011970
【納付金額】 21,000円

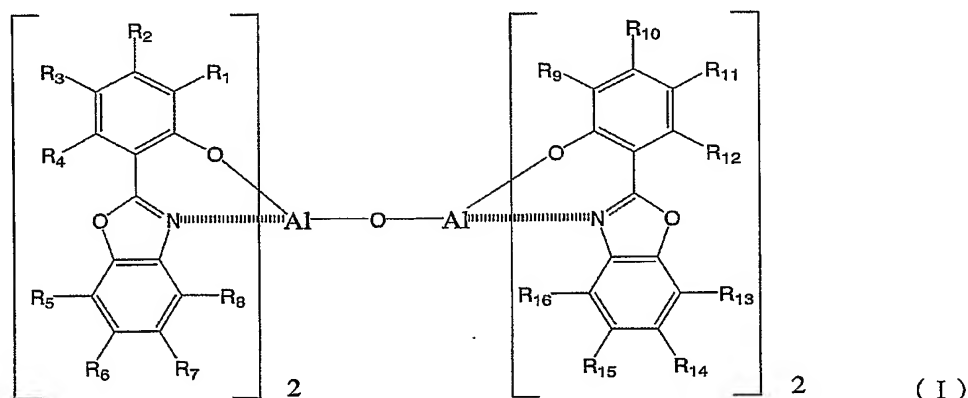
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9720598
【包括委任状番号】 9712315

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

一対の電極間に発光層含む有機化合物薄膜層を形成してなり、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有し、電子輸送層と発光層の間には正孔阻止層を有しない有機電界発光素子であって、発光層が、ホスト材料として下記一般式 (I) で表わされる化合物を、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含むことを特徴とする有機電界発光素子。

【化 1】



(式中、 $R_1 \sim R_8$ 及び $R_9 \sim R_{16}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族基を示す)。

【請求項 2】

ゲスト材料が、緑色燐光発光性のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体である請求項 1 記載の有機電界発光素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機電界発光素子

【技術分野】

【0001】

本発明は有機電界発光素子（以下、有機EL素子という）に関するものであり、詳しくは、有機化合物からなる発光層に電界をかけて光を放出する薄膜型デバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機材料を用いた電界発光素子の開発は、電極からの電荷注入効率向上を目的として電極の種類の最適化し、芳香族ジアミンからなる正孔輸送層と8-ヒドロキシキノリンアルミニウム錯体（以下、Alq3という）からなる発光層とを電極間に薄膜として設けた素子の開発（Appl. Phys. Lett., 51巻、913頁、1987年）により、従来のアントラセン等の単結晶を用いた素子と比較して大幅な発光効率の改善がなされたことから、自発光・高速応答性といった特徴を持つ高性能フラットパネルへの実用を目指して進められてきた。

【0003】

このような有機EL素子の効率を更に改善するため、上記の陽極／正孔輸送層／発光層／陰極の構成を基本とし、これに正孔注入層、電子注入層や電子輸送層を適宜設けたもの、例えば陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／陰極や、陽極／正孔注入層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極や、陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子輸送層／陰極などの構成のものが知られている。この正孔輸送層は、正孔注入層から注入された正孔を発光層に伝達する機能を有し、また電子輸送層は、陰極より注入された電子を発光層に伝達する機能を有している。なお、正孔注入層を陽極バッファ層というときもある。

【0004】

そして、この正孔輸送層を発光層と正孔注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの正孔が発光層に注入され、更に発光層に陰極又は電子輸送層より注入された電子は、正孔輸送層が電子を極めて流しにくいので、正孔輸送層と発光層との界面に蓄積され、発光効率が上昇することが知られている。

【0005】

同様に、電子輸送層を発光層と電子注入層間に介在させることによって、より低い電界で多くの電子が発光層に注入され、更に発光層に陽極又は正孔輸送層より注入された正孔は、電子輸送層が正孔を流しにくいので、電子輸送層と発光層との界面に蓄積され、発光効率が上昇することが知られている。こうした構成層の機能にあわせて、これまでに多くの有機材料の開発が進められてきた。

【0006】

一方、上記の芳香族ジアミンからなる正孔輸送層とAlq3からなる発光層とを設けた素子をはじめとした多くの素子が蛍光発光を利用したものであったが、燐光発光を用いる、すなわち、三重項励起状態からの発光を利用すれば、従来の蛍光（一重項）を用いた素子と比べて、3倍程度の効率向上が期待される。この目的のためにクマリン誘導体やベンゾフェノン誘導体が発光層とすることが検討されてきたが（第51回応用物理学会連合講演会、28a-PB-7、1990年）、極めて低い輝度しか得られなかった。その後、三重項状態を利用する試みとして、ユーロピウム錯体を用いることが検討されてきたが、これも高効率の発光には至らなかった。

【0007】

最近、白金錯体（T-1、PtOEP）を用いることで、高効率の赤色発光が可能なが報告された（Nature、395巻、151頁、1998年）。その後、イリジウム錯体（T-2、Ir(ppp)3）を発光層にドーピングすることで、緑色発光で効率が大きく改善されている（Appl. Phys. Lett., 75巻、4頁、1999年）。更に、これらのイリジウム錯体は発光層を最適化することにより、素子構造をより単純化しても極めて高い発光効率を示すことが報告されている（Ap

pl. Phys. Lett., 77巻、904頁、2000年)。

【0008】

なお、上記T-1及びT-2等の化学式は下記特許文献等に記載されているので、それが参照される。また、ホスト材、ゲスト材や、正孔注入層、電子輸送層等の有機層に一般的に使用される化合物の構造式、略号も下記特許文献に記載されているので、参照される。以下の説明で断りなく使用する略号は、この技術分野で一般的に使用される略号であって、下記特許文献等に記された略号を意味すると理解される。

【0009】

【特許文献1】特開2002-305083号公報

【特許文献2】特開2001-313178号公報

【特許文献3】特開2002-352957号公報

【特許文献4】特開平10-25472号公報

【特許文献5】特表2003-515897号公報

【非特許文献1】Appl. Phys. Lett., 77巻、904頁、2000年

【0010】

燐光有機電界発光素子開発においてホスト材料として提案されているのは、特許文献2で紹介されているカルバゾール化合物のCBPである。緑色燐光発光材料のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(以下、Ir(ppy)3という)のホスト材としてCBPを用いると、CBPは正孔を流し易く電子を流しにくい特性上、電荷注入バランスが崩れ、過剰の正孔は電子輸送側に流出し、結果としてIr(ppy)3からの発光効率が低下する。

【0011】

上記の解決手段として、発光層と電子輸送層の間に正孔阻止層を設ける手段がある。この正孔阻止層により正孔を発光層中に効率よく蓄積することによって、発光層中での電子との再結合確率を向上させ、発光の高効率化を達成することができる。現状一般的に用いられている正孔阻止材料として、2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(以下、BCPという)及びp-フェニルフェノラート-ビス(2-メチル-8-キノリノラート-N1,08)アルミニウム(以下、BAIqという)が挙げられる。これにより電子輸送層で電子とホールの再結合が起こることを防止できるが、BCPは室温でも結晶化し易く材料としての信頼性に欠けるため、素子寿命が極端に短い。またBAIqはTgが約100℃と比較的良好な素子寿命結果が報告されているが、正孔阻止能力が十分でなく、Ir(ppy)3からの発光効率は低下する。加えて、層構成が1層増すことから素子構造が複雑になり、コストが増加するという問題がある。

【0012】

一方、特許文献3で紹介されている3-フェニル-4-(1'-ナフチル)-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール(以下、TAZという)も燐光有機電界発光素子のホスト材として提案されているが、電子を流しやすく正孔を流しにくい特性上、発光領域が正孔輸送層側となる。従って正孔輸送層の材料によってはIr(ppy)3との相性問題により、Ir(ppy)3からの発光効率が低下することも考えられる。例えば、正孔輸送層として高性能、高信頼性、高寿命の点から最も良く使用されている4,4'-ビス(N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ)ビフェニル(以下、NPBという)は、Ir(ppy)3との相性が悪く、Ir(ppy)3からNPBにエネルギー遷移が起き、発光効率が低下するという問題がある。

【0013】

上記の解決手段として、4,4'-ビス(N,N'-(3-トルイル)アミノ)-3,3'-ジメチルビフェニル(以下、HMTPDという)のようなIr(ppy)3からエネルギー遷移が起こらない材料を正孔輸送層として用いる手段がある。

非特許文献1では、発光層の主材料にTAZ、1,3-ビス(N,N-t-ブチル-フェニル)-1,3,4-オキサゾール(以下、OXD7という)又はBCPを使用し、ドーピング材にIr(ppy)3を使用し、電子輸送層にAlq3を使用し、正孔輸送層にHMTPDを使用することで燐光発光素子において3層構造で高効率発光を得ることが可能であり、特にTAZを用いた系で優れていると報告している。しかし、HMTPDはTgが約50℃程度であるため、結晶化し易く材料としての信

頼性に欠ける。したがって、素子寿命が極端に短く、商業的応用は難しい上、駆動電圧が高いという問題点もある。

【0014】

また、特許文献4には4つのオキシフェニル-ベンゾオキサゾールとAl-O-Alが結合した錯体からなる発光材料の有機EL素子の開示がある。ここに例示された発光材料は膨大な数にのぼり、その中にドーピングに関する例示があるがそれにとどまる。また、特許文献1このような発光材料の例示があり、ドーピングに関する例示があるが、正孔阻止層を有する4層構造素子のみでの使用が例示されているにとどまり、上記での問題点を解決できるまでには至っていない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

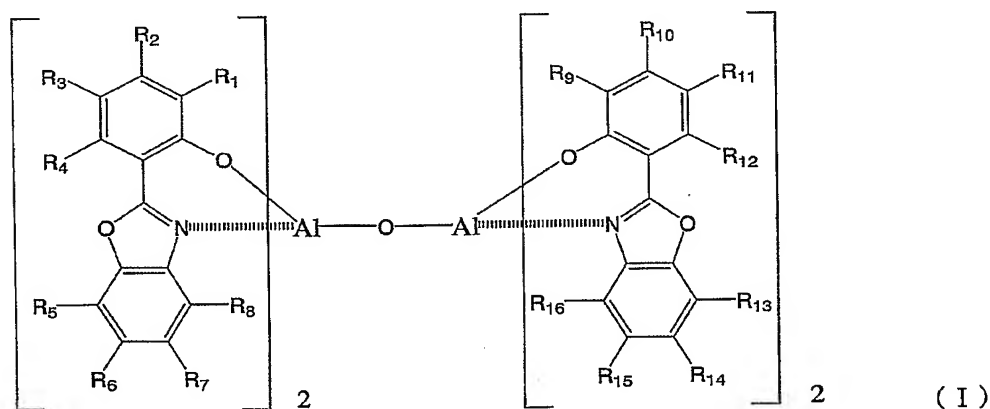
有機EL素子をフラットパネル・ディスプレイ等の表示素子に応用するためには、素子の発光効率を改善すると同時に駆動時の安定性を十分に確保する必要がある。本発明は、上記現状に鑑み、高効率かつ長寿命、かつ簡略化された素子構成を可能ならしめる実用上有用な有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

すなわち、本発明は、一対の電極間に発光層含む有機化合物薄膜層を形成してなり、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有し、電子輸送層と発光層の間には正孔阻止層を有しない有機電界発光素子であって、発光層が、ホスト材料として下記一般式(I)で表わされる化合物を、ゲスト材料としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスmium、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有することを特徴とする有機電界発光素子である。

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_8$ 及び $R_9 \sim R_{16}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族基を示す)。

【0017】

また、ゲスト材料としては、緑色燐光発光性のトリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体が好ましいものとして例示される。

【0018】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の有機EL素子は、発光層に、前記一般式 (I) で表される化合物と、周期律表 7 ~ 11 族から選ばれる少なくとも 1 つの金属を含む燐光性有機金属錯体とを含む、いわゆる燐光を利用した有機EL素子に関するが、主成分として一般式 (I) で表される化合物を、また副成分としてルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する発光層を有する。

【0019】

ここで、主成分とは該層を形成する材料のうち 50 重量%以上を占めるものを意味し、副成分とは該層を形成する材料のうち 50 重量%未満を占めるものを意味する。本発明の有機電界発光素子において、発光層に含まれる一般式 (I) で表される化合物は、該層に含まれる燐光性有機金属錯体の、励起三重項準位より高いエネルギー状態の励起三重項準位を有することが基本的に必要である。また、安定な薄膜形状を与え、かつ／又は高いガラス転移温度 (Tg) を有し、正孔及び／又は電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。更に、電気化学的、化学的に安定であり、トラップとなったり発光を消光したりする不純物が製造時や使用時に発生しにくい化合物であることが要求される。

更に、燐光性有機錯体の発光が正孔輸送層の励起 3 重項準位に影響されにくくするため、発光領域が正孔輸送層界面よりも適度に距離を保てる正孔注入能力を有することも重要である。

【0020】

これらの条件を満たす発光層を形成する材料として、本発明では前記一般式 (I) で表わされる化合物をホスト材料として用いる。一般式 (I) において、 $R_1 \sim R_8$ 及び $R_9 \sim R_{16}$ は各々独立に、水素原子、ハロゲン、アルキル基、ハロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、ニトロ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族基を示す。アルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 (以下、低級アルキル基という) が好ましく例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基が好ましく例示され、アルケニル基としては、炭素数 1 ~ 6 の低級アルケニル基が好ましく例示され、アミノ基としては、 $-NR_2$ (R は水素又は低級アルキル基) で表されるアミノ基が好ましく例示され、アミド基としては、 $-CONH_2$ が例示され、アルコキシカルボニル基及びアルコキシ基のアルコキシとしては、低級アルコキシが好ましく例示され、アリールオキシ基としてはフェニルオキシ基等が例示される。

【0021】

また、芳香族基としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族複素環基が例示される。芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基、アセナフチル基、アントリル基等の芳香族炭化水素基が好ましく例示され、芳香族複素環基としては、ピリジル基、キノリル基、チエニル基、カルバゾール基、インドリル基、フリル基等の芳香族複素環基が好ましく例示される。これらが置換基を有する芳香族炭化水素基又は芳香族複素環基である場合は、置換基としては、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フェノキシ基、トリオキシ基、ベンジルオキシ基、フェニル基、ナフチル基、ジメチルアミノ基等が挙げられる。

【0022】

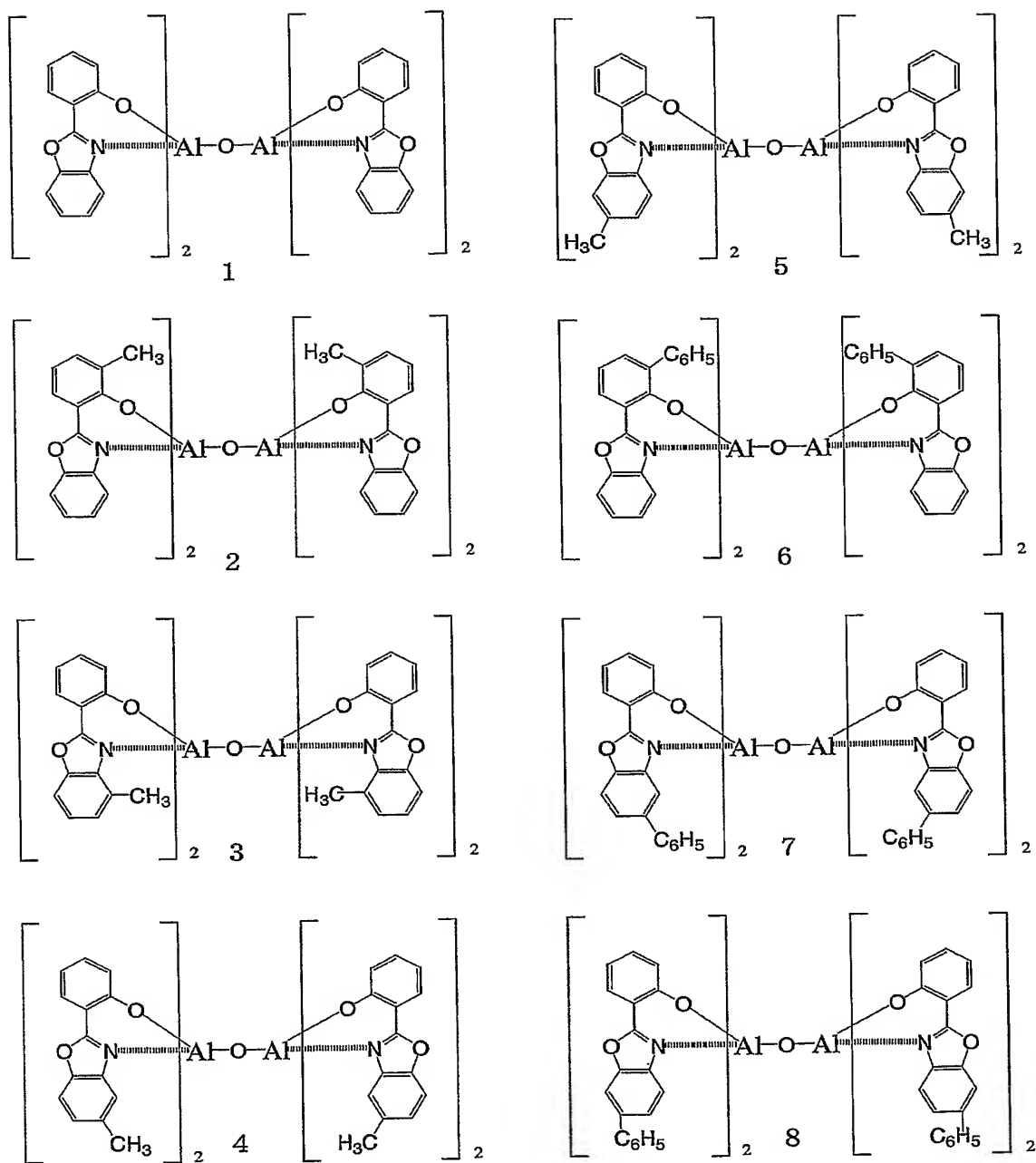
一般式 (I) で表わされる化合物は、より好ましくは $R_1 \sim R_8$ 及び $R_9 \sim R_{16}$ が水素原子、低級アルキル基又は低級アルコキシ基である化合物から選ばれる。更に好ましくは $R_1 \sim R_8$ 及び $R_9 \sim R_{16}$ の全部又は 10 以上が水素であり、他が低級アルキル基又は低級アルコキシ基である化合物から選ばれるものである。

【0023】

前記一般式 (I) で表される化合物の好ましい具体例を以下に示すが、これらに限定するものではない

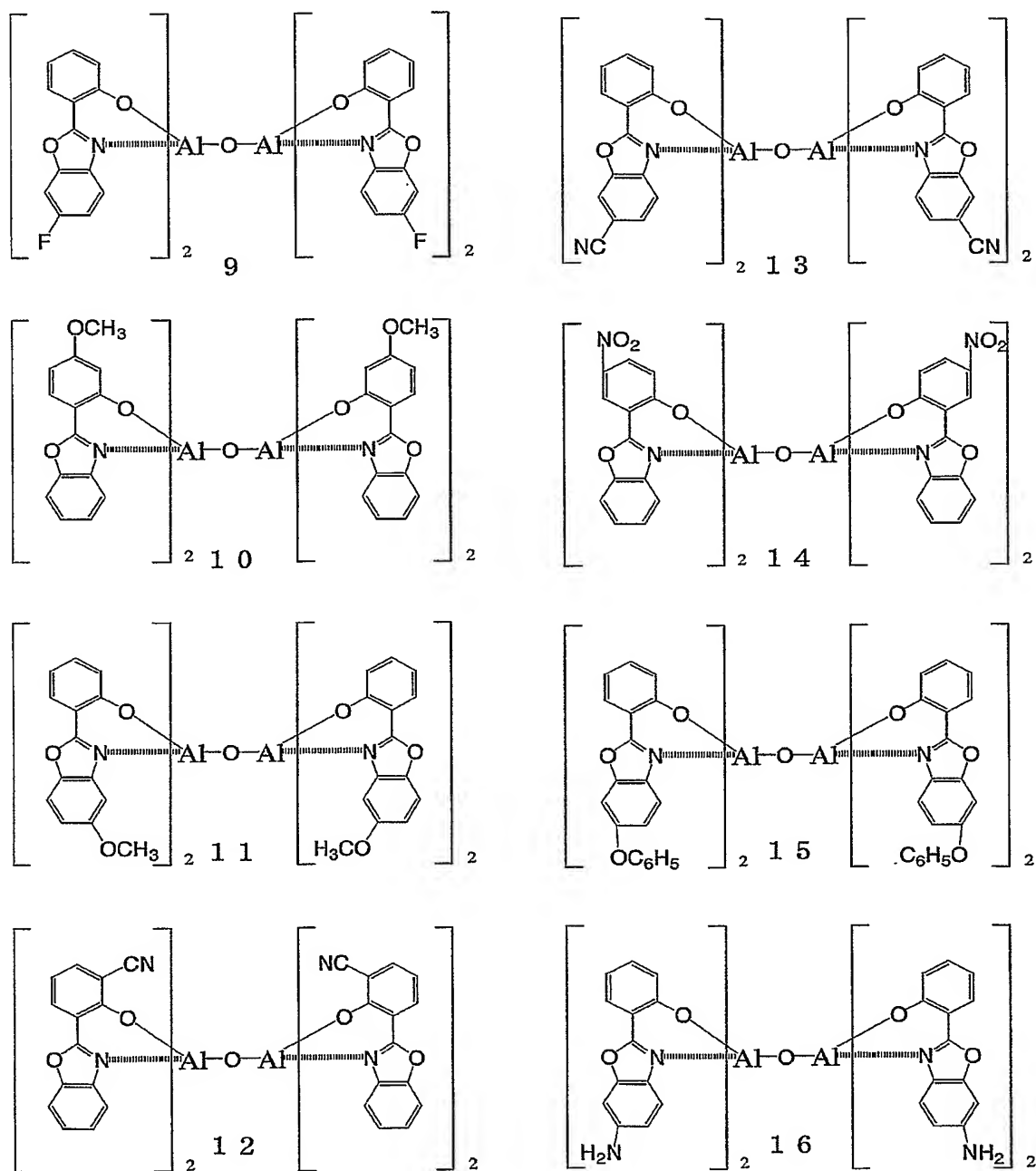
【0024】

【化 2】



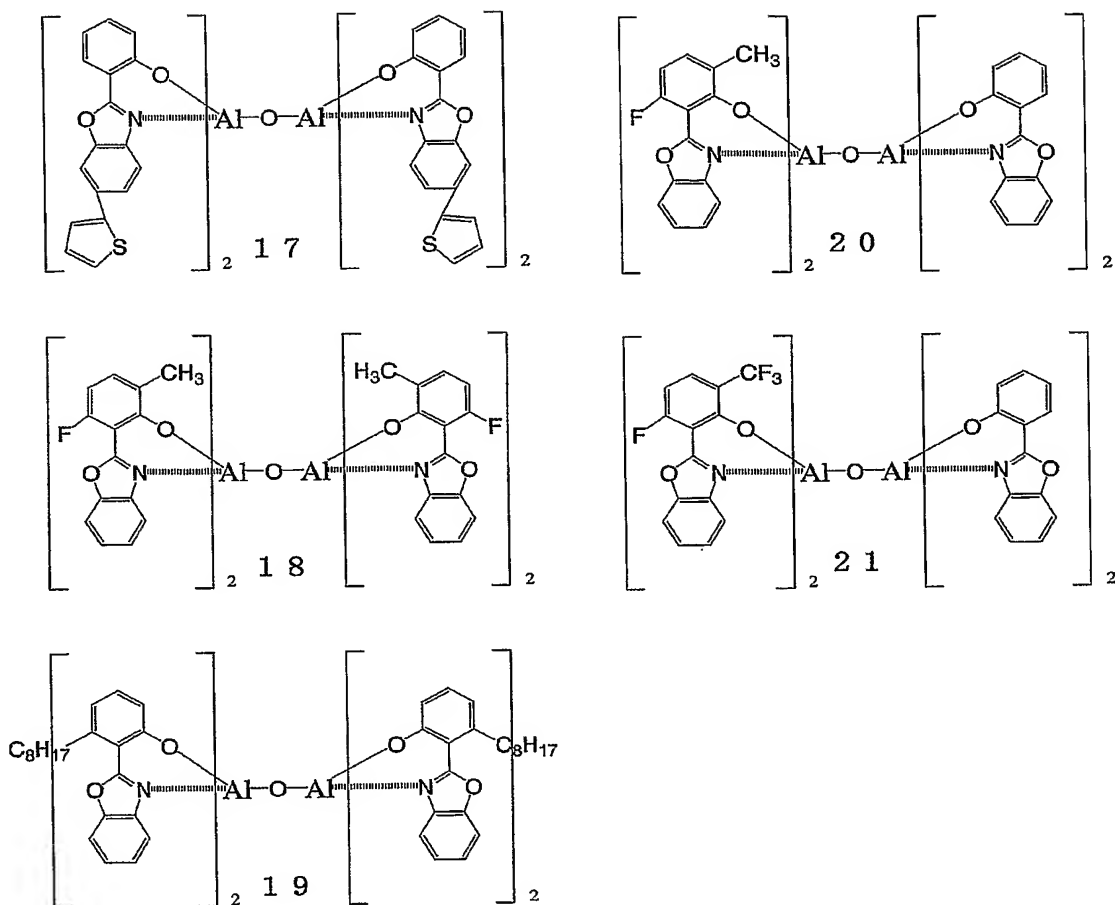
【0025】

【化 3】



【0026】

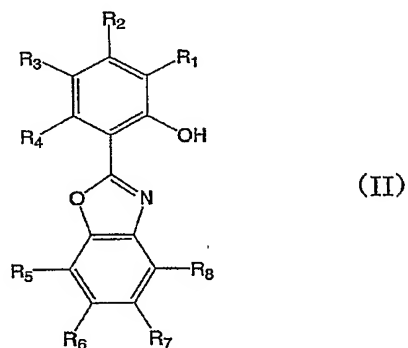
【化 4】



【0027】

本発明で使用する一般式 (I) で表される Al 錯体化合物は公知の方法で容易に製造することができる。前記一般式 (I) で示される金属錯体は、対応する金属塩と以下の一般式 (II) で示される化合物との間の錯体形成反応により合成される。合成反応は、例えば、Y. Kushiらにより示される方法 (J. Amer. Chem. Soc., 92巻、91頁、1970年) で行われる。なお、式 (II) において、 $R_1 \sim R_8$ は一般式 (I) の $R_1 \sim R_8$ と対応する。

【化 5】



【0028】

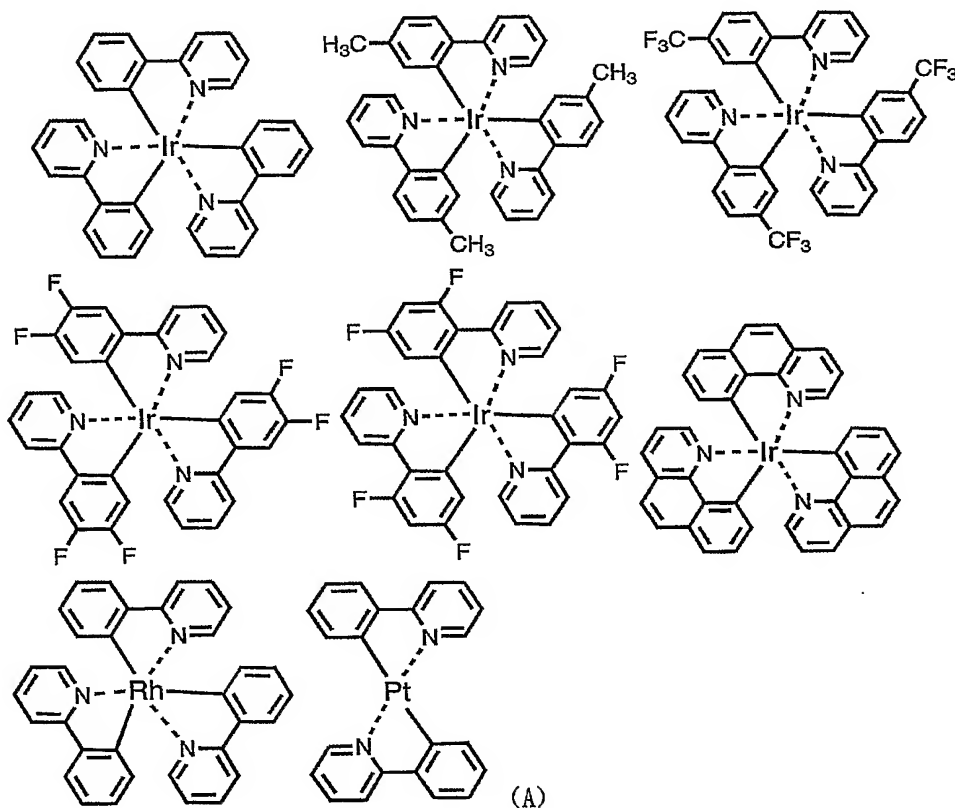
発光層におけるゲスト材料としては、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金及び金から選ばれる少なくとも一つの金属を含む有機金属錯体を含有する。かかる有機金属錯体は、前記特許文献等で公知であり、これらが選択されて使用可能である。

【0029】

好ましい有機金属錯体としては、Ir等の貴金属元素を中心金属として有するIr(ppy)₃等の錯体類(式A)、Ir(bt)₂·acac₃等の錯体類(式B)、PtOEt₃等の錯体類(式C)が挙げられる。これらの錯体類の具体例を以下に示すが、下記の化合物に限定されない。

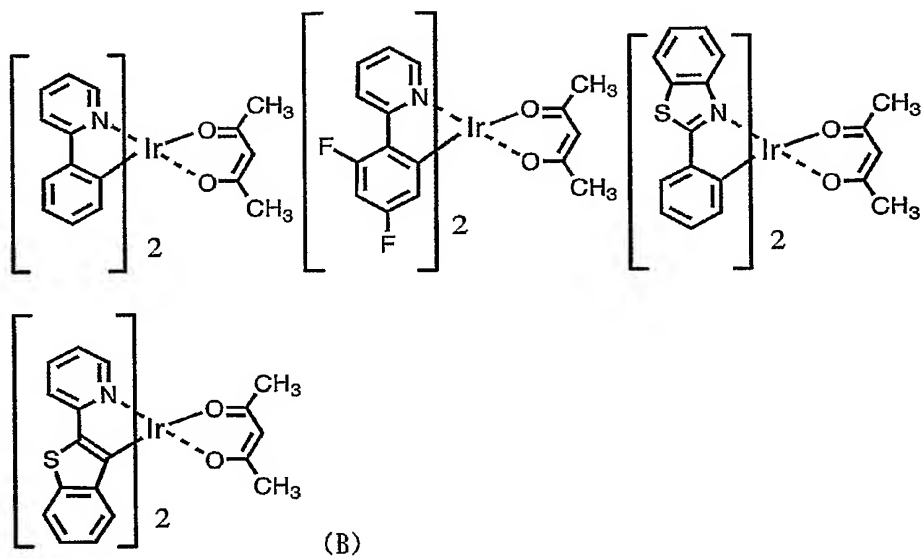
【0030】

【化6】



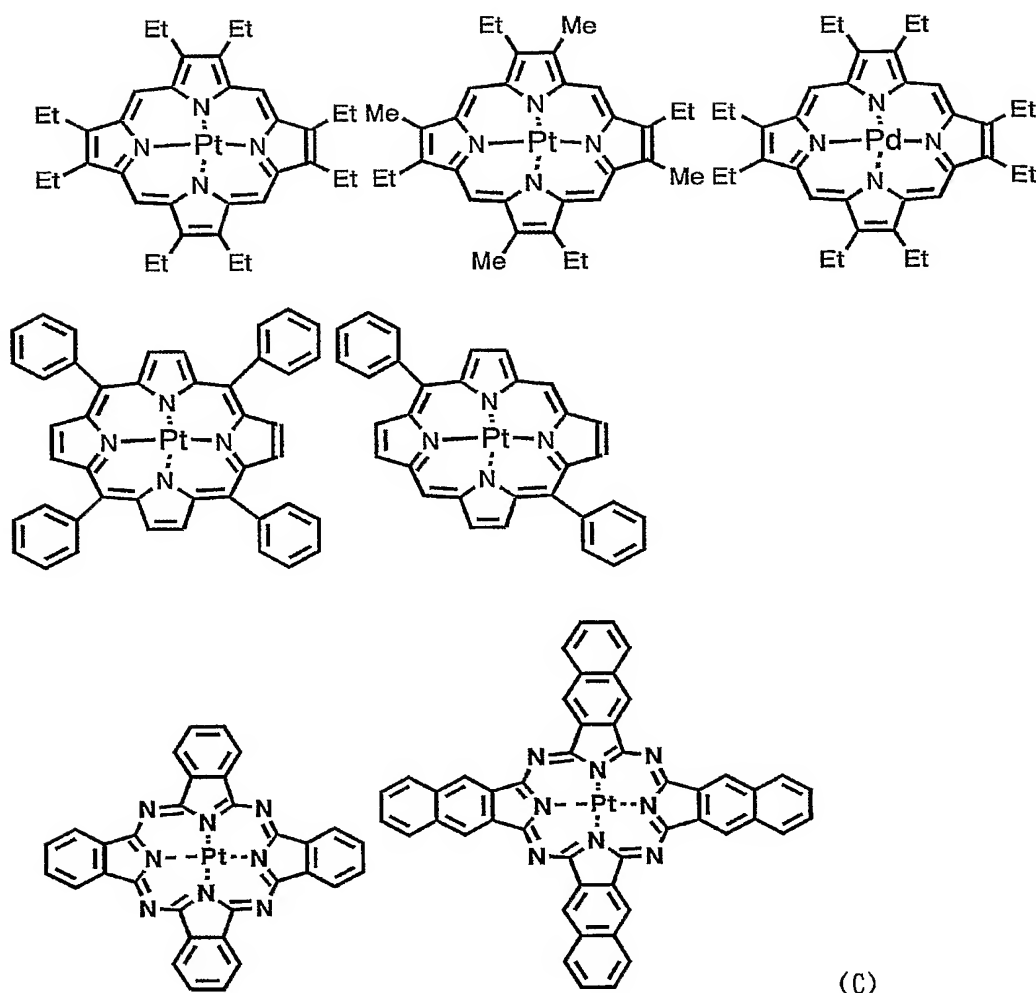
【0031】

【化 7】



【0032】

【化 8】



【0033】

本発明で発光層に使用するホスト材料は、電子と正孔をほぼ均等に流すことができるので、発光層の中央で発光させる事ができる。従って、TAZの様に正孔輸送側で発光し、正孔輸送層にエネルギー遷移が発生し効率低下を招くことはないし、CPBの様に電子輸送層側で発光し、電子輸送層にエネルギー遷移して効率を落とすこともなく、正孔輸送層としてNPB、電子輸送層としてAlq3の様な量産実績のある、信頼性が高い材料を使用できる。

【0034】

以下、本発明の有機EL素子について、図面を参照しながら説明する。図1は本発明に用いられる一般的な有機EL素子の構造例を模式的に示す断面図であり、1は基板、2は陽極、3は正孔注入層、4は正孔輸送層、5は発光層、6は電子輸送層、7は陰極を各々表わす。本発明の有機EL素子では、基板、陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層及び陰極を必須の層として有するが、必須の層以外の層、例えば、正孔注入層は省略可能であり、また必要により他の層を設けてもよい。しかし、本発明の有機EL素子は、正孔阻止層は必要としない。正孔阻止層を設けないことにより、層構造が簡素化され、製造上、性能上の利点をもたらす。

【0035】

基板1は有機電界発光素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、金属板や金属箔、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。特にガラス板や、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂の板が好

ましい。合成樹脂基板を使用する場合にはガスバリア性に留意する必要がある。基板のガスバリア性が小さすぎると、基板を通過した外気により有機電界発光素子が劣化することがあるので好ましくない。このため、合成樹脂基板の少なくとも片面に緻密なシリコン酸化膜等を設けてガスバリア性を確保する方法も好ましい方法の一つである。

【0036】

基板1上には陽極2が設けられるが、陽極は正孔輸送層への正孔注入の役割を果たすものである。この陽極は、通常、アルミニウム、金、銀、ニッケル、パラジウム、白金等の金属、インジウム及び／又はスズの酸化物などの金属酸化物、ヨウ化銅などのハロゲン化金属、カーボンブラック、あるいは、ポリ(3-メチルチオフェン)、ポリピロール、ポリアニリン等の導電性高分子などにより構成される。陽極の形成は通常、スパッタリング法、真空蒸着法などにより行われることが多い。また、銀などの金属微粒子、ヨウ化銅などの微粒子、カーボンブラック、導電性の金属酸化物微粒子、導電性高分子微粉末などの場合には、適当なバインダー樹脂溶液に分散し、基板1上に塗布することにより陽極2を形成することもできる。更に、導電性高分子の場合は電解重合により直接基板1上に薄膜を形成したり、基板1上に導電性高分子を塗布して陽極2を形成することもできる(Appl. Phys. Lett.、60巻、2711頁、1992年)。陽極は異なる物質で積層して形成することも可能である。陽極の厚みは、必要とする透明性により異なる。透明性が必要とされる場合は、可視光の透過率を、通常、60%以上、好ましくは80%以上とすることが望ましく、この場合、厚みは、通常、5~1000nm、好ましくは10~500nm程度である。不透明でよい場合は陽極2は基板1と同一でもよい。また、更には上記の陽極2の上に異なる導電材料を積層することも可能である。

【0037】

陽極2の上には正孔輸送層4が設けられる。両者の間には、正孔注入層3を設けることもできる。正孔輸送層の材料に要求される条件としては、陽極からの正孔注入効率が高く、かつ、注入された正孔を効率よく輸送することができる材料であることが必要である。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、可視光の光に対して透明性が高く、しかも正孔移動度が大きく、更に安定性に優れ、トラップとなる不純物が製造時や使用時に発生しにくいことが要求される。また、発光層5に接するために発光層からの発光を消光したり、発光層との間でエキサイプレックスを形成して効率を低下させないことが求められる。上記の一般的要求以外に、車載表示用の応用を考えた場合、素子には更に耐熱性が要求される。従って、T_gとして85℃以上の値を有する材料が望ましい。

【0038】

本発明の有機EL素子では、正孔輸送材料として、NPBのような公知のトリアリールアミンダイマーを使用することができる。

【0039】

なお、必要によりその他の正孔輸送材料として公知の化合物をトリアリールアミンダイマーと併用することもできる。例えば、2個以上の3級アミンを含み2個以上の縮合芳香族環が窒素原子に置換した芳香族ジアミン(特開平5-234681号公報)、4,4',4"-トリス(1-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン等のスターバースト構造を有する芳香族アミン化合物(J. Lumin.、72-74巻、985頁、1997年)、トリフェニルアミンの四量体からなる芳香族アミン化合物(Chem. Commun.、2175頁、1996年)、2,2',7,7'-テトラキス-(ジフェニルアミノ)-9,9'-スピロビフルオレン等のスピロ化合物(Synth. Metals、91巻、209頁、1997年)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、必要に応じて、各々、混合して用いてもよい。

また、上記の化合物以外に、正孔輸送層の材料として、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルトリフェニルアミン(特開平7-53953号公報)、テトラフェニルベンジジンを含むポリアリーレンエーテルサルホン(Polym. Adv. Tech.、7巻、33頁、1996年)等の高分子材料が挙げられる。

【0040】

正孔輸送層を塗布法で形成する場合は、正孔輸送材料を1種又は2種以上と、必要によ

り正孔のトラップにならないバインダー樹脂や塗布性改良剤などの添加剤とを添加し、溶解して塗布溶液を調製し、スピンコート法などの方法により陽極2上に塗布し、乾燥して正孔輸送層4を形成する。バインダー樹脂としては、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル等が挙げられる。バインダー樹脂は添加量が多いと正孔移動度を低下させるので、少ない方が望ましく、通常、50重量%以下が好ましい。

【0041】

真空蒸着法で形成する場合は、正孔輸送材料を真空容器内に設置されたルツボに入れ、真空容器内を適当な真空ポンプで 10^{-4} Pa程度にまで排気した後、ルツボを加熱して、正孔輸送材料を蒸発させ、ルツボと向き合って置かれた、陽極が形成された基板上に正孔輸送層4を形成させる。正孔輸送層4の膜厚は、通常、5~300nm、好ましくは10~100nmである。この様に薄い膜を様に形成するためには、一般に真空蒸着法がよく用いられる。

【0042】

正孔輸送層4の上には発光層5が設けられる。発光層5は、前記一般式(I)で表される化合物と、前述した周期律表7ないし11族から選ばれる金属を含む有機金属錯体を含むし、電界を与えられた電極間において、陽極から注入されて正孔輸送層を移動する正孔と、陰極から注入されて電子輸送層6を移動する電子との再結合により励起されて、強い発光を示す。なお発光層5は、本発明の性能を損わない範囲で、他のホスト材料(一般式(I)と同様の働きを行う)や蛍光色素など、他成分を含んでもよい。

【0043】

前記有機金属錯体が発光層中に含有される量は、0.1~30重量%の範囲にあることが好ましい。0.1重量%以下では素子の発光効率向上に寄与できず、30重量%を越えると有機金属錯体同士が2量体を形成する等の濃度消光が起き、発光効率の低下に至る。従来の蛍光(1重項)を用いた素子において、発光層に含有される蛍光性色素(ドーパント)の量より、若干多い方が好ましい傾向がある。有機金属錯体が発光層中に膜厚方向に対して部分的に含まれたり、不均一に分布してもよい。

発光層5の膜厚は、通常10~200nm、好ましくは20~100nmである。正孔輸送層4と同様の方法にて薄膜形成される。

【0044】

素子の発光効率を更に向上させることを目的として、発光層5と陰極7の間に電子輸送層6が設けられる。電子輸送層6は、電界を与えられた電極間において陰極から注入された電子を効率よく発光層5の方向に輸送することができる化合物より形成される。電子輸送層6に用いられる電子輸送性化合物としては、陰極7からの電子注入効率が高く、かつ、高い電子移動度を有し注入された電子を効率よく輸送することができる化合物であることが必要である。

【0045】

このような条件を満たす電子輸送材料としては、Alq3などの金属錯体(特開昭59-194393号公報)、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリンの金属錯体、オキサジアゾール誘導体、ジスチリルビフェニル誘導体、シロール誘導体、3-又は5-ヒドロキシフラボン金属錯体、ベンゾオキサゾール金属錯体、ベンゾチアゾール金属錯体、トリスベンゾイミダゾリルベンゼン(米国特許第5,645,948号)、キノキサリン化合物(特開平6-207169号公報)、フェナントロリン誘導体(特開平5-331459号公報)、2-t-ブチル-9,10-N,N'-ジシアノアントラキノンジイミン、n型水素化非晶質炭化シリコン、n型硫化亜鉛、n型セレン化亜鉛などが挙げられる。電子輸送層6の膜厚は、通常、5~200nm、好ましくは10~100nmである。

電子輸送層6は、正孔輸送層4と同様にして塗布法あるいは真空蒸着法により発光層5上に積層することにより形成される。通常は、真空蒸着法が用いられる。

【0046】

正孔注入の効率を更に向上させ、かつ、有機層全体の陽極への付着力を改善させる目的で、正孔輸送層4と陽極2との間に正孔注入層3を挿入することも行われている。正孔注入層3を挿入することで、初期の素子の駆動電圧が下がると同時に、素子を定電流で連続

駆動した時の電圧上昇も抑制される効果がある。正孔注入層に用いられる材料に要求される条件としては、陽極とのコンタクトがよく均一な薄膜が形成でき、熱的に安定、すなわち、融点及びガラス転移温度が高く、融点としては 300℃以上、ガラス転移温度としては 100℃以上が要求される。更に、イオン化ポテンシャルが低く陽極からの正孔注入が容易なこと、正孔移動度が大きいことが挙げられる。

【0047】

この目的のために、これまでに銅フタロシアニン等のタロシアニン化合物（特開昭63-295695号公報）、ポリアニリン（Appl. Phys. Lett., 64巻、1245頁、1994年）、ポリチオフェン（Optical Materials, 9巻、125頁、1998年）等の有機化合物や、スパッタ・カーボン膜（Synth. Met., 91巻、73頁、1997年）や、バナジウム酸化物、ルテニウム酸化物、モリブデン酸化物等の金属酸化物（J. Phys. D, 29巻、2750頁、1996年）が報告されている。正孔注入層の場合も、正孔輸送層と同様にして薄膜形成可能であるが、無機物の場合には、更に、スパッタ法や電子ビーム蒸着法、プラズマCVD法が用いられる。以上のようにして形成される陽極バッファ層3の膜厚は、通常、3~100nm、好ましくは5~50nmである。

【0048】

陰極7は、発光層5に電子を注入する役割を果たす。陰極として用いられる材料は、前記陽極2に使用される材料を用いることが可能であるが、効率よく電子注入を行なうには、仕事関数の低い金属が好ましく、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属又はそれらの合金が用いられる。具体例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、アルミニウム-リチウム合金等の低仕事関数合金電極が挙げられる。

陰極7の膜厚は通常、陽極2と同様である。低仕事関数金属からなる陰極を保護する目的で、この上に更に、仕事関数が高く大気に対して安定な金属層を積層することは素子の安定性を増す。この目的のために、アルミニウム、銀、銅、ニッケル、クロム、金、白金等の金属が使われる。

更に、陰極と電子輸送層の間にLiF、MgF₂、Li₂O等の極薄絶縁膜（0.1~10nm）を、電子注入層として挿入することも素子の効率を向上させる有効な方法である。

【0049】

なお、図1とは逆の構造、すなわち、基板1上に陰極7、電子輸送層6、発光層5、正孔輸送層4、陽極2の順に積層することも可能であり、既述したように少なくとも一方が透明性の高い2枚の基板の間に本発明の有機EL素子を設けることも可能である。この場合も、必要により層を追加したり、省略したりすることが可能である。

【0050】

本発明は、有機EL素子が、単一の素子、アレイ状に配置された構造からなる素子、陽極と陰極がX-Yマトリックス状に配置された構造のいずれにおいても適用することができる。本発明の有機EL素子によれば、発光層に特定の骨格を有する化合物と、燐光性の金属錯体を含有させることにより、従来の一重項状態からの発光を用いた素子よりも発光効率が高くかつ駆動安定性においても大きく改善された素子が得られ、フルカラーあるいはマルチカラーのパネルへの応用において優れた性能を発揮できる。

【発明の効果】

【0051】

本発明の有機電界発光素子は、低電圧において高輝度・高効率で発光させることが可能となり、更には高温保存時の劣化の少ない素子を得ることができる。従って、本発明による有機電界発光素子はフラットパネル・ディスプレイ（例えば、OAコンピュータ用や壁掛けテレビ）、車載表示素子、携帯電話表示や面発光体としての特徴を生かした光源（例えば、複写機的光源、液晶ディスプレイや計器類のバックライト光源）、表示板、標識灯への応用が考えられ、その技術的価値は大きいものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0052】

次に、本発明を、合成例及び実施例によって更に詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記載に限定されるものではない。

【0053】

合成例 1

1000ml三口フラスコにアルミニウムトリイソプロポキシド9.8g、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール20.3gを加え、これに2-プロパノール480mlを加えて4時間還流した。その後、純水0.9mlを加えて更に2時間還流した。室温まで冷却した後、生じた白色沈殿を濾取し、2-プロパノールにて洗浄した。これを、減圧乾燥して白色粉末23.5gを得た。得られた化合物は、先に一般式(1)で表される化合物として例示した化合物番号1に該当するので、化合物1という。この化合物1の一部を昇華精製し、素子作成に用いた。

【0054】

参考例 1

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paで蒸着を行い、化合物1、TAZ、はAlq3を蒸着速度 $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて100nmの厚さに形成した。これを大気中、室温で放置し、結晶化する時間を測定することにより、薄膜安定性に関する検討を行った。結果を表1に示す。

【0055】

【表1】

	結晶化までの日数
TAZ	2～3日以下
化合物1	30日以上
Alq3	30日以上

【0056】

参考例 2

ガラス基板上に発光層のみを蒸着し、Ir(ppy)3のHost材料として適応できるかの検討を行った。

ガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Pa の条件にて化合物1とIr(ppy)3とを異なる蒸着源から蒸着し、Ir(ppy)3の濃度が7.0 %であるような薄膜を $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて50nmの厚さで形成した。また、同様にして、薄膜主成分をTAZ、Alq3及びビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリラート)アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリラート)アルミニウム(III)(以下、(Almq2)20という)に変えて薄膜を作成した。

作成した薄膜を、蛍光測定装置にて評価した。励起波長は化合物1、TAZ、Alq3又は(Almq2)20の極大吸収波長であり、そのときに出てくる光を観察した。結果を表2に示す。

【0057】

【表 2】

	Host からの発光	Guest からの発光
TAZ	×	○
化合物 1	×	○
Alq3	○	×
(Almq2) 20	×	×

【0058】

発光層の主たる材料にTAZや化合物 1 を用いた場合、Ir(ppy)3にエネルギーが遷移し、燐光が発生するが、Alq3を用いた場合は、Ir(ppy)3にエネルギーが遷移せず、Alq3自身が蛍光を発することがうかがえる。

また、(Almq2)20の場合、Host及びGuestのどちらからも発光が得られていない。このことから、Guestにエネルギーが一旦遷移するものの、Hostの三重項エネルギーレベルが不適当なために、再びHostへエネルギーの再遷移が起き、無放射過程を経て熱失活してしまったと考えられる。

従って、燐光系Guestを用いるに当たっては、使用するGuestに適当な一重項、三重項エネルギーレベルを持つHostを使用することが望ましい。

【実施例 1】

【0059】

図 1 において、正孔注入層を省略し、電子注入層を追加した構成の有機EL素子を作成した。膜厚150nmのITOからなる陽極が形成されたガラス基板上に、各薄膜を真空蒸着法にて、真空度 4.0×10^{-4} Paで積層させた。まず、ITO上に正孔輸送層としてNPBを蒸着速度 $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて60nmの厚さに形成した。

次に、正孔輸送層上に、発光層として化合物 1 とIr(ppy)3とを異なる蒸着源から、共に蒸着速度 $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて共蒸着し、25nmの厚さに形成した。この時、Ir(ppy)3の濃度は7.0 %であった。次に、電子輸送層としてAlq3を蒸着速度 $1.0 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて50nmの厚さに形成した。更に、電子輸送層上に、電子注入層としてフッ化リチウム (LiF) を蒸着速度 $0.5 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて0.5nmの厚さに形成した。最後に、電子注入層上に、電極としてアルミニウム (Al) を蒸着速度 $15 \text{ \AA}/\text{秒}$ にて170nmの厚さに形成し、有機EL素子を作成した。

【0060】

得られた有機EL素子に外部電源を接続し直流電圧を印加したところ、表 3 のような発光特性を有することが確認された。表 3 において、輝度、電圧及び発光効率は、 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ での値を示す。なお、素子発光スペクトルの極大波長は517 nmであり、Ir(ppy)3からの発光が得られていることがわかった。

【0061】

比較例 1

正孔輸送層としてHMTPDを、発光層の主成分としてTAZを用いた以外は実施例 1 と同様にして有機EL素子を作成した。

【0062】

比較例 2

発光層の主成分として、TAZを用いた以外は実施例 1 と同様にして有機EL素子を作成した。実施例 1 と同様にして評価した結果をまとめて表 3 に示す。

【0063】

【表 3】

	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	視感発光効率 (lm/W)
実施例 1	2279	9. 0	8. 0
比較例 1	2050	13. 2	4. 9
比較例 2	1270	9. 5	4. 2

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 4 】

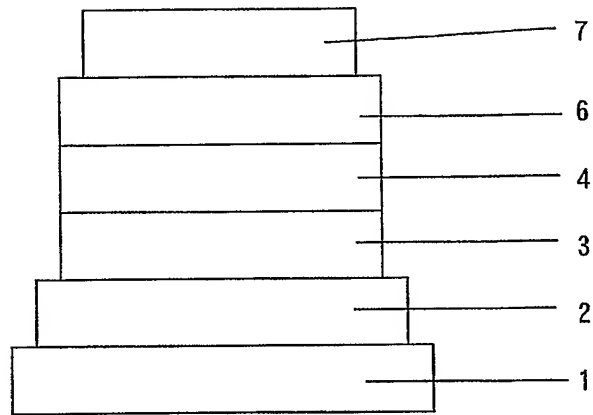
【図 1】 有機電界発光素子の一例を示した模式断面図。

【符号の説明】

【 0 0 6 5 】

1 基板、 2 陽極、 3 正孔注入層、 4 正孔輸送層、 5 発光層、 6 電子輸送層、 7 陰極

【書類名】 図面
【図 1】



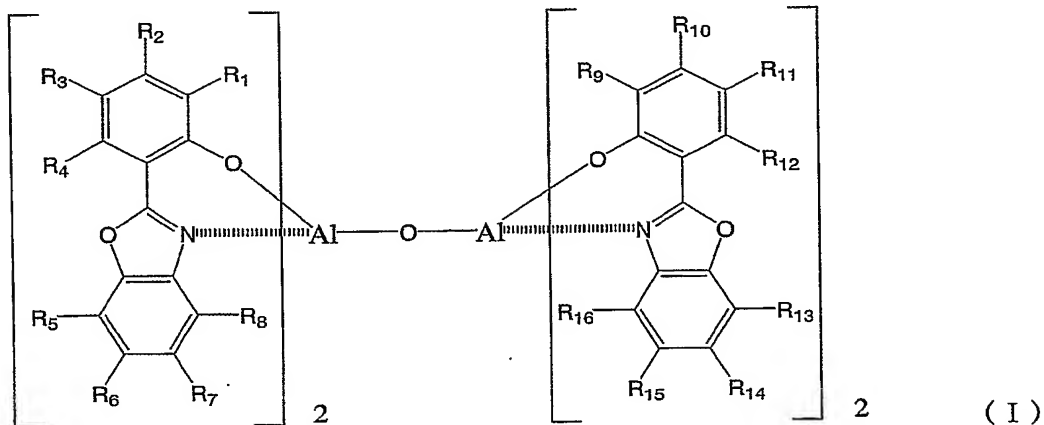
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 素子の発光効率を改善し、駆動安定性を十分に確保し、かつ簡略な構成をもつ
 燐光発光を利用した有機電界発光素子（有機EL素子）を提供する。

【解決手段】 一対の電極間に発光層含む有機化合物薄膜層を形成してなり、発光層と陽極の間に正孔輸送層を有し、発光層と陰極の間に電子輸送層を有し、電子輸送層と発光層の間には正孔阻止層を有しない有機電界発光素子であって、発光層が、ホスト材料として下記一般式（I）で表わされる化合物を、ゲスト材料としてRu、Rh、Pd、Ag、Re、Os、Ir、Pt又はAuを含む有機金属錯体を含有する有機電界発光素子。

【化1】



（式中、 $R_1 \sim R_{16}$ は各々独立に、水素、アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、シアノ基、アミノ基、アミド基、アルコキシカルボニル基、カルボキシシル基、アルコキシ基、置換基を有していてもよい芳香族基を示す。）

【選択図】 図1

特願 2 0 0 4 - 0 7 2 5 0 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 6 4 4]

1. 変更年月日 1 9 9 9 年 8 月 1 7 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都品川区西五反田七丁目 2 1 番 1 1 号

氏 名 新日鐵化学株式会社